

BEST AVAILABLE COPY
PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2005-068262

(43)Date of publication of application : 17.03.2005

(51)Int.Cl. C08L 23/00
C08K 7/10
C08K 9/06
C08L 23/26

(21)Application number : 2003-298339

(71)Applicant : IDEMITSU PETROCHEM CO LTD
HOJUN:KK

(22)Date of filing : 22.08.2003

(72)Inventor : ABIKO TOSHIYA
NAKAJIMA HARUMI
ONIGATA MASANOBU
MINASE SHIN

(54) POLYOLEFIN COMPOSITE RESIN AND COMPOSITE RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a lightweight and highly rigid polyolefin composite resin through markedly improving dispersibility in compounding a polyolefin resin with a silane-treated organized phyllosilicate obtained by silane treatment of an organized phyllosilicate.

SOLUTION: The polyolefin composite resin comprises (A) the organized phyllosilicate crystal edge face-treated with a silane compound having 1-3 alkyl substituent(s), (B) a polyolefin resin and (C) a polar group-containing polyolefin.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-68262

(P2005-68262A)

(43) 公開日 平成17年3月17日(2005.3.17)

(51) Int.Cl.⁷

C08L 23/00

C08K 7/10

C08K 9/06

C08L 23/26

F I

C08L 23/00

C08K 7/10

C08K 9/06

C08L 23/26

テーマコード (参考)

4J002

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2003-298339 (P2003-298339)

(22) 出願日 平成15年8月22日 (2003.8.22)

(71) 出願人 000183657

出光石油化学株式会社

東京都墨田区横綱一丁目6番1号

(71) 出願人 301044565

株式会社ホーシェン

群馬県安中市原市1433番地1

(74) 代理人 100078732

弁理士 大谷 保

(72) 発明者 安彦 聡也

千葉県市原市姉崎海岸1番地1

(72) 発明者 中島 晴美

千葉県市原市姉崎海岸1番地1

(72) 発明者 鬼形 正伸

群馬県安中市原市1433番地1

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリオレフィン系複合樹脂および複合樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 有機化層状珪酸塩をシラン処理することで得られるシラン処理有機化層状珪酸塩とポリオレフィン系樹脂とを複合化させるに際して、分散性を大幅に改良して、軽量かつ高剛性のポリオレフィン系複合材料を提供する。

【解決手段】 (A) 1～3個のアルキル置換基を有するシラン化合物によって結晶端面処理が施された有機化層状珪酸塩、(B) ポリオレフィン系樹脂および(C) 極性基含有ポリオレフィンからなるポリオレフィン系複合樹脂を用いる。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A) 水酸基価から計算された層状珪酸塩の水酸基のモル数に対して、1～3個のアルキル置換基を有するシラン化合物を0.5～3倍モル用いて結晶端面処理が施された有機化層状珪酸塩、(B) ポリオレフィン系樹脂および(C) 極性基含有ポリオレフィンからなることを特徴とするポリオレフィン系複合樹脂。

【請求項 2】

(A) 成分が0.1～40質量%、(B) 成分および(C) 成分の和が99.9～60質量%である請求項1に記載のポリオレフィン系複合樹脂。

【請求項 3】

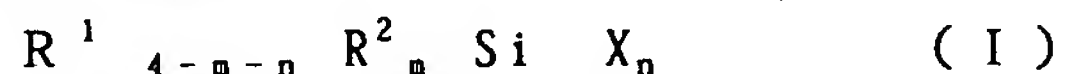
(A) 有機化層状珪酸塩が、有機化後水分によって湿潤した状態で、シラン化合物によって結晶端面処理が施されたものである請求項1又は2に記載のポリオレフィン系複合樹脂。

【請求項 4】

(A) シラン化合物によって結晶端面処理が施された有機化層状珪酸塩が、層電荷0.1～0.7を有する2:1型層状化合物である請求項1～3のいずれかに記載のポリオレフィン系複合樹脂。

【請求項 5】

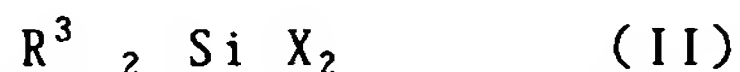
シラン化合物が、一般式(1)で表される化合物である請求項1～4のいずれかに記載のポリオレフィン系複合樹脂。



(式中、 R^1 は、ヘテロ原子を含まないアルキル基を示し、同一でも異なってもよい。 R^2 は、水素原子、またはヘテロ原子を含まないアルキル基もしくはアリアル基を示し、同一でも異なってもよい。 X はハロゲン、又はケイ素と直接結合する元素が窒素もしくは酸素である基を示し、 X が複数ある場合、 X は同一でも異なってもよい。 m は0～3の整数、 n は0～4の整数、 $4-m-n$ は0～4の整数である。)

【請求項 6】

シラン化合物が、一般式(II)で表される化合物である請求項5に記載のポリオレフィン系複合樹脂。



(式中、 R^3 はヘテロ原子を含まないアルキル基を示し、同一でも異なってもよく、炭素数2～18である。 X はハロゲン、又はケイ素と直接結合する元素が窒素もしくは酸素である基を示し、同一でも異なってもよい。)

【請求項 7】

請求項1～6のいずれかに記載のポリオレフィン系複合樹脂と他の熱可塑性樹脂を含む複合樹脂組成物であって、シラン化合物によって結晶端面処理が施された有機化層状珪酸塩を0.1～30質量%含有することを特徴とする複合樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ポリオレフィン系複合樹脂および複合樹脂組成物に関し、詳しくはシラン化合物によって結晶端面処理が施された有機化層状珪酸塩とポリオレフィン系樹脂とを複合化してなる複合樹脂および複合樹脂を含む高分散型ナノコンポジット組成物に関するものである。

【背景技術】

【0002】

高分散型コンポジット樹脂組成物においては、従来から、層状珪酸塩(ベントナイトクレーなど)をシラン化剤で処理して珪酸塩の層間距離を拡大した後、樹脂と複合化するこ

10

20

30

40

50

とにより、樹脂の機械的特性や耐熱性を改良する方法が知られている（例えば、特許文献 1 参照）。

また、層状珪酸塩を水等の溶媒で膨潤させた後、シラン化剤で処理し、更にポリシロキサン等の分散安定剤を混合した後、分散媒を除去して得られた粘土複合体層状化合物を樹脂と複合化することにより、樹脂の機械的特性や耐熱変形性を改良する方法も知られている（例えば、特許文献 2 参照）。

【0003】

これらの方法は、従来から用いられてきている分散の手法の一つである第四級アンモニウム塩によって層間イオンを置換する層状珪酸塩の有機化を用いないという点は新しい面があるが、この方法ではその分層状珪酸塩の剥離・分散が不良となり、力学的特性や本複合材料の機能的特徴が十分に発揮されないという課題を有している。

また、このような層状珪酸塩を複合化する、いわゆるナノコンポジット材料においては、層状珪酸塩の有機化物、すなわち有機化層状珪酸塩と、極性基含有のポリオレフィンや基材となるポリオレフィンを混合して、溶融混練する方法があるが、上記の特許文献 1 および特許文献 2 と比べると僅かに分散性は向上するものの、十分にナノコンポジットと呼べる状態までの剥離・分散状態には達していない。

【特許文献 1】特開平 9-301713 号公報

【特許文献 2】特開平 10-259017 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明は、上記の事情に鑑みてなされたもので、シラン化合物によって結晶端面処理が施された有機化層状珪酸塩とポリオレフィン系樹脂とを複合化するに際して、分散性を大幅に改良して、軽量かつ高剛性のポリオレフィン系複合材料を簡便な方法で提供することを目的とするものである。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明者は、上記課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、従来から多用されている有機化層状珪酸塩を特定種のシラン化剤で処理して、ポリオレフィン系樹脂および極性基含有ポリオレフィンと配合することによって高分散型の軽量かつ高剛性のナノコンポジットポリオレフィン系材料を簡便な方法で製造できることを見出した。

【0006】

すなわち、本発明は、

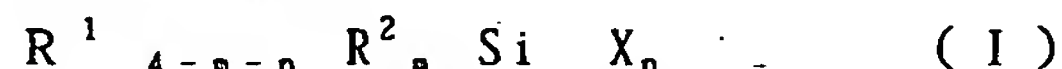
(1)、(A) 水酸基価から計算された層状珪酸塩の水酸基のモル数に対して、1～3 個のアルキル置換基を有するシラン化合物を 0.5～3 倍モル用いて結晶端面処理が施された有機化層状珪酸塩、(B) ポリオレフィン系樹脂および (C) 極性基含有ポリオレフィンからなることを特徴とするポリオレフィン系複合樹脂。

(2)、(A) 成分が 0.1～40 質量%、(B) 成分および (C) 成分の和が 99.9～60 質量%である (1) のポリオレフィン系複合樹脂。

(3)、(A) 有機化層状珪酸塩が、有機化後水分によって湿潤した状態で、シラン化合物によって結晶端面処理が施されたものである (1) 又は (2) に記載のポリオレフィン系複合樹脂。

(4)、(A) シラン化合物によって結晶端面処理が施された有機化層状珪酸塩が、層電荷 0.1～0.7 を有する 2:1 型層状化合物である (1)～(3) のいずれかのポリオレフィン系複合樹脂、

(5)、シラン化合物が、一般式 (I) で表される化合物である (1)～(4) のいずれかのポリオレフィン系複合樹脂、



(式中、 R^1 は、ヘテロ原子を含まないアルキル基を示し、同一でも異なってもよい。 R^2 は、水素原子、またはヘテロ原子を含まないアルキル基もしくはアリール基を示し

10

20

30

40

50

、同一でも異なってもよい。Xはハロゲン、又はケイ素と直接結合する元素が窒素もしくは酸素である基を示し、Xが複数ある場合、Xは同一でも異なってもよい。mは0～3の整数、nは0～4の整数、 $4 - m - n$ が0～4の整数である。）

(6)、シラン化合物が、一般式(II)で表される化合物である(5)のポリオレフィン系複合樹脂、



(式中、 R^3 はヘテロ原子を含まないアルキル基を示し、同一でも異なってもよく、炭素数2～18である。Xはハロゲン、又はケイ素と直接結合する元素が窒素もしくは酸素である基を示し、同一でも異なってもよい。) および

(7)、(1)～(6)のいずれかのポリオレフィン系複合樹脂と他の熱可塑性樹脂を含む複合樹脂組成物であって、シラン化合物によって結晶端面処理が施された有機化層状珪酸塩を0.1～30質量%含有することを特徴とする複合樹脂組成物を提供するものである。

10

【発明の効果】

【0007】

本発明によれば、有機化層状珪酸塩の結晶端面の水酸基をシラン化合物で処理することにより、従来の製造方法では達成できなかった剥離・高分散性が実現され、機械的物性が大きく向上した、軽量でかつ高剛性なナノコンポジットポリオレフィン系材料が得られる。

【発明を実施するための最良の形態】

20

【0008】

本発明のポリオレフィン系複合樹脂は、(A) 1～3個のアルキル置換基を有するシラン化合物によって結晶端面処理が施された有機化層状珪酸塩、(B) ポリオレフィン系樹脂および(C) 極性基含有ポリオレフィンからなるものである。

(A)の原料となる層状珪酸塩としては、粘土および粘土鉱物が挙げられる。粘土とは、粒子径 $2 \mu m$ 以下の含水珪酸塩鉱物の集合体であって、適当量の水を混ぜてこねると可塑性を生じ、乾けば剛性を示し、高温で焼けば焼結するような物質である。また、粘土鉱物とは粘土の主成分をなす含水ケイ酸塩である。これらは、天然産のものに限らず、人工合成したものであってもよい。イオン交換性層状化合物とは、イオン結合等によって構成される結晶面が互いに弱い結合力で平行に積み重なった結晶構造をとる化合物であり、含有するイオンが交換可能なものである。粘土鉱物の中には、イオン交換性層状化合物である例がある。例えば、粘土鉱物としてフィロケイ酸やフィロケイ酸塩が挙げられる。フィロケイ酸塩としては、天然品として、スメクタイト族に属するモンモリロナイト、サポナイト、ヘクトライト、雲母族に属するイライト、セリサイト及びスメクタイト族と雲母族または雲母族とバーミキュライト族との混合層鉱物が挙げられる。本発明においては、層電荷0.05～0.8、特に0.1～0.7を有する2:1型層状化合物を用いることが好ましい。特にスメクタイト(層電荷0.2～0.6)と呼ばれる粘土鉱物群が好ましく、さらにヘクトライト、サポナイト、モンモリロナイトが好ましく、特にモンモリロナイトが好ましい。

30

【0009】

40

上記の層状珪酸塩の結晶端面の水酸基をシラン化合物で処理するに際しては、先ず、層状珪酸塩の層間を層間拡張剤である有機オニウム塩などで修飾することが行われる。

好ましい有機オニウム塩としては、アルキルオニウム塩が挙げられ、炭素数1～32、より好ましくは炭素数1～18のアルキル基を有するアンモニウムイオン、ホスホニウムイオン、スルホニウムイオン、複素芳香族環由来のオニウムイオンなどが挙げられる。

層状珪酸塩の層間に有機オニウムイオン構造を存在させることにより、負に帯電した珪酸塩層の層間に分子間力の小さい炭化水素構造を導入することができる。

有機オニウムイオンの種類は特に制限されないが、入手容易性及び安定性の点から、アンモニウムイオン、ホスホニウムイオン、複素芳香族環由来のオニウムイオンが好適である。

50

【0010】

アンモニウムイオンとしては、ドデシルアンモニウム、ヘキサデシルアンモニウム、オクタデシルアンモニウム等の第一級アンモニウム、メチルドデシルアンモニウム、ブチルドデシルアンモニウム、メチルオクタデシルアンモニウム等の第二級アンモニウム、ジメチルドデシルアンモニウム、ジメチルヘキサデシルアンモニウム、ジメチルオクタデシルアンモニウム、ジフェニルドデシルアンモニウム、ジフェニルオクタデシルアンモニウム等の第三級アンモニウム、テトラエチルアンモニウム、テトラブチルアンモニウム、テトラオクチルアンモニウム等の同一アルキル基を有する第四級アンモニウム、トリメチルオクチルアンモニウム、トリメチルデシルアンモニウム、トリメチルドデシルアンモニウム、トリメチルテトラデシルアンモニウム、トリメチルヘキサデシルアンモニウム、トリメチルオクタデシルアンモニウム、トリメチルエイコサニルアンモニウム、トリメチルオクタデセニルアンモニウム、トリメチルオクタデカジエニルアンモニウム等のトリメチルアルキルアンモニウム、トリエチルドデシルアンモニウム、トリエチルテトラデシルアンモニウム、トリエチルヘキサデシルアンモニウム、トリエチルオクタデシルアンモニウム等のトリエチルアルキルアンモニウム、トリブチルドデシルアンモニウム、トリブチルテトラデシルアンモニウム、トリブチルヘキサデシルアンモニウム、トリブチルオクタデシルアンモニウム等のトリブチルアルキルアンモニウム、ジメチルジオクチルアンモニウム、ジメチルジデシルアンモニウム、ジメチルジテトラデシルアンモニウム、ジメチルジヘキサデシルアンモニウム、ジメチルジオクタデシルアンモニウム、ジメチルジオクタデセニルアンモニウム、ジメチルジオクタデカジエニルアンモニウム等のジメチルジアルキルアンモニウム、ジエチルジドデシルアンモニウム、ジエチルジテトラデシルアンモニウム、ジエチルジヘキサデシルアンモニウム、ジエチルジオクタデシルアンモニウム等のジエチルジアルキルアンモニウム、ジブチルジドデシルアンモニウム、ジブチルジテトラデシルアンモニウム、ジブチルジヘキサデシルアンモニウム、ジブチルジオクタデシルアンモニウム等のジブチルジアルキルアンモニウム、メチルベンジルヘキサデシルアンモニウム等のメチルベンジルジアルキルアンモニウム、ジベンジルジヘキサデシルアンモニウム等のジベンジルジアルキルアンモニウム、トリオクチルメチルアンモニウム、トリドデシルメチルアンモニウム、トリテトラデシルメチルアンモニウム等のトリアルキルメチルアンモニウム、トリオクチルエチルアンモニウム、トリドデシルエチルアンモニウム等のトリアルキルエチルアンモニウム、トリオクチルブチルアンモニウム、トリドデシルブチルアンモニウム等のトリアルキルブチルアンモニウム、トリメチルベンジルアンモニウム等の芳香環を有する第四級アンモニウム及びトリメチルフェニルアンモニウム等の芳香族アミン由来の第四級アンモニウムイオン等のイオン類が挙げられる。

【0011】

ホスホニウムイオンとしては、テトラブチルホスホニウム、テトラオクチルホスホニウム、トリメチルデシルホスホニウム、トリメチルドデシルホスホニウム、トリメチルヘキサデシルホスホニウム、トリメチルオクタデシルホスホニウム、トリブチルドデシルホスホニウム、トリブチルヘキサデシルホスホニウム及びトリブチルオクタデシルホスホニウム等の第四級ホスホニウムイオン等が挙げられる。

【0012】

複素芳香環由来のオニウムイオンとしては、ピリジニウム、キノリニウム、イミダゾリウム、イミダゾリニウム、ピペラジニウム等のイオンが挙げられる。

これらの中では、第一級アンモニウム、第三級アンモニウム、第四級ホスホニウム、イミダゾリウムが好ましく、特に、オクタデシルアンモニウム、ジメチルジオクタデシルアンモニウム、トリブチルヘキシルホスホニウム及びイミダゾリウムが好ましい。

【0013】

有機オニウム塩で修飾された層状珪酸塩は、例えば第四級アンモニウム塩を大量の水中に予め分散させてある層状珪酸塩に加え、攪拌して製造することができる。層状珪酸塩の修飾に用いる有機オニウム塩の量としては、層状珪酸塩がもつカチオン交換容量に対して、通常0.2～140%の範囲で任意に選択することができる。

層状珪酸塩の層間が有機オニウム塩で修飾されたものは、市販品を用いることもできる。市販品の例としては、エスペンNXやエスペンN-400（両者共、（株）ホー Junctionの製品）を挙げることができる。

【0014】

また、この有機オニウム塩で修飾された層状珪酸塩は、上記のとおり水中で製造されるが、製品とする際の途中工程の洗浄脱水工程で半乾燥の状態でもまだ湿潤状態にある、いわゆるフィルタープレス品を用いることも可能である。フィルタープレス品を用いると層結晶の端面の水酸基に水分子が配位しており、続くシラン化合物による処理によって効果的に端面水酸基がマスクされる、という効果が期待されてより好ましい。

【0015】

本発明で用いられるシラン化合物は、1～3個のアルキル置換基を有するシラン化合物であり、一般式（I）



（式中、 R^1 はヘテロ原子を含まないアルキル基を示し、同一でも異なってもよい。 R^2 は、水素原子、またはヘテロ原子を含まないアルキル基もしくはアリアル基を示し、同一でも異なってもよい。 X はハロゲン、又はケイ素と直接結合する元素が窒素もしくは酸素である基を示し、 X が複数ある場合、 X は同一でも異なってもよい。 m は0～3の整数、 n は0～4の整数、 $4-m-n$ が0～4の整数である。）

で表される有機シラン化合物が挙げられる。

【0016】

一般式（I）におけるアルキル基としては、炭素数が2～18であることが好ましく、具体的にはエチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ヘキシル基、デシル基などが挙げられる。ヘテロ原子を含まないアリアル基としては、フェニル基、トルイル基、キシリル基、ナフチル基等が挙げられる。

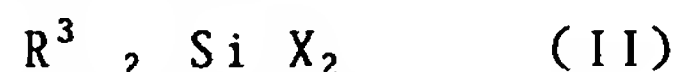
X はハロゲン原子、又はケイ素と直接結合する元素が窒素もしくは酸素である基であり、ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、ヨウ素が挙げられ本発明においては塩素が好ましい。ケイ素と直接結合する元素が酸素である基としては、アルコキシ基やアリアルオキシ基などが挙げられる。ケイ素と直接結合する元素が窒素である基としては、アミノ基、アルキルアミノ基、トリアゾリル基、イミダゾリル基などが挙げられる。

【0017】

一般式（I）で表される有機シラン化合物の具体的な化合物としては、例えば、エチルトリメトキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、イソプロピルトリメトキシシラン、ブチルトリメトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、tert-ブチルトリメトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、デシルトリメトキシシランなどが挙げられる。なお、上記化合物のメトキシの部分にハロゲン元素で置換したものも利用することができる。

【0018】

さらに、本発明で用いられるシラン化合物として一般式（II）で表される有機シラン化合物を利用することもできる。



（式中、 R^3 はヘテロ原子を含まないアルキル基を示し、同一でも異なってもよく、炭素数2～18である。 X はハロゲン、又はケイ素と直接結合する元素が窒素もしくは酸素である基を示し、同一でも異なってもよい。）

一般式（II）で表される有機シラン化合物としての具体的な例は、ジエチルジメトキシシラン、ジプロピルジメトキシシラン、ジイソプロピルジメトキシシラン、ジブチルジメトキシシラン、ジイソブチルジメトキシシラン、ジヘキシルジメトキシシラン等が挙げられる。上記化合物のメトキシ基の部分にハロゲン元素で置換したものも利用することが可能である。

【0019】

これらのシラン化合物の使用割合は、有機化層状珪酸塩がもつ水酸基価から計算された

10

20

30

40

50

水酸基のモル数に対して、通常、0.5～3倍モルを用いて行われ、好ましくは等倍～2倍モルである。有機化層状珪酸塩の水酸基価は直接的に測定することができないので、まず始めに原料となる有機化処理前の層状珪酸塩を、通常の手法（例えば、JIS K0076（1966））で測定し、次に有機化層状珪酸塩中の無機成分の含有率（通常は約60%程度）を乗じて算出する。

この際の水酸基価とは、試料1gを次の条件でアセチル化するとき、水酸基と結合した酢酸エステル基を加水分解するのに要する水酸化カリウムのmgである。

すなわち、乾燥試料1gを精密にはかりとり、首長の丸底フラスコに入れ、無水酢酸・ピリジン試液（注1）5mlを正確に加え、摺り合わせの空気冷却管を付け、沸騰水浴中（95～100℃）で1時間加熱してアセチル化を行う。冷却後、空気冷却管の上方から水1mlを加えて良く振り混ぜ、さらに沸騰水浴中で10分間加熱する。再び冷却し、空気冷却管及びフラスコの首部に付着物を中和エタノール液（注2）5mlで洗い込み、しばしば振り混ぜながら0.5N水酸化カリウム・エタノール液で滴定する。指示薬としてフェノールフタレン試液1mlを用いる。同様の方法で空試験も併せて実施する。

水酸基価 = $[(a - b) N \times 56.11 / \text{試料の質量 (g)}] + c$

a：空試験における水酸化カリウム・エタノール液の消費量 (ml)

b：試料を用いた時の水酸化カリウム・エタノール液の消費量 (ml)

c：酸価（層状珪酸塩はアルカリ性につき、0と置く）

N：水酸化カリウム・エタノール液の規定濃度（0.5）

（注1）無水酢酸・ピリジン試液

無水酢酸25gを100mlのメスフラスコに入れ、ピリジンを加えて100mlとする。よくかき混ぜ、外気に触れないように、また遮光して保存する。

（注2）中和エタノール液

エタノール（95V/V%）適量にフェノールフタレン試液2滴加え、これに水酸化ナトリウム液を加えて液が淡紅色を呈するまで加えて調製する。

【0020】

このようなシラン化合物を用いる有機化層状珪酸塩の結晶端面処理は、例えば次のように行われる。

まず、層状珪酸塩（粘土等）を水中で十分に剥離・分散する。続いて、この粘土等の水分散液に第四級アンモニウム塩のような有機オニウム塩（有機カチオン）を添加・混合し、結晶表面に有機カチオンを吸着させ、疎水化させて有機化層状珪酸塩（有機化粘土とも云う）を得る。さらに、この有機化粘土の過剰な有機カチオンや塩分を除去するための洗浄・脱水工程、残存水分を蒸発する乾燥工程、及び塊状の有機化粘土を粉体状にする粉碎工程を経て粉体状の有機化層状珪酸塩（有機化粘土）が製造される。

【0021】

本発明におけるシラン化合物によって結晶端面処理が施された有機化層状珪酸塩（シラン処理有機化層状珪酸塩またはシラン処理有機化粘土とも云う）は、該有機化粘土の結晶層間距離が十分に広がっているもの、すなわち脱水工程後で乾燥工程の前の製品（すなわちフィルタプレス品）に、シラン化合物を直接、または、アルコール類（メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等）やケトン類（アセトン、メチルエチルケトン）に予め溶解したシラン化合物を添加、混合することで好適に製造することができる。また、シラン処理有機化層状珪酸塩は、層状珪酸塩の水分散液（粘土水分散液）に有機オニウム塩（有機カチオン）と上記の有機溶剤に予め溶解したシラン化合物の混合物を同時に添加、混合して乾燥、粉碎することによって作製することもできる。

【0022】

本発明で用いる（B）成分のポリオレフィン系樹脂は、エチレンやプロピレンなどを重合して得られる樹脂であり、ポリエチレンやポリプロピレンなどが挙げられる。ポリプロピレンとしては、メルトフローレート（MFR：230℃、荷重21.2N）が1～400g/10分のプロピレンホモ重合体、プロピレンブロック共重合体、プロピレンランダム共重合体が好ましい。プロピレンブロック共重合体及びプロピレンランダム共重合体に

10

20

30

40

50

において、モノマーとしては、エチレンが好ましく、エチレン単位含有率が30質量%以下のものが更に好ましい。また、ポリプロピレンの立体規則性〔mmmm〕は30%以上あれば良いが、エチレン・プロピレン共重合体において、エチレン単位含有率が20質量%程度の場合には、プロピレン部の立体規則性は95%以上であることが好ましい。

【0023】

本発明で用いる(C)成分の極性基含有ポリオレフィン、相溶化剤として用いられるものであり、具体的には、無水マレイン酸変性ポリプロピレン等が挙げられる。

相溶化剤として極性基含有ポリオレフィンを用いることにより、以下に述べるように、熱時混練などの簡便な方法で、本発明のポリオレフィン系複合樹脂を、容易に得ることができる。

10

【0024】

本発明のポリオレフィン系複合樹脂において、(A)シラン処理有機化層状珪酸塩、(B)ポリオレフィンおよび(C)極性基含有ポリオレフィンの配合割合は、通常(A)成分が0.1~40質量%、(B)成分と(C)成分の和が99.9~60質量%であり、好ましくは(A)成分が1~20質量%、(B)成分と(C)成分の和が99~80質量%である。より好ましくは(A)成分が1~5質量%、(B)成分と(C)成分の和が99~95質量%である。

従来の複合材料に用いられるタルク系コンパウンドで本発明と同様の高剛性化を達成しようとする場合には、タルクを多量に配合しなければならず、比重が大きくなる。これに対して本発明では、軽量でかつ高剛性なポリオレフィン系複合材料が得られる。

20

また、複合材料の改質(特に衝撃強度の補強)のために、各種のゴム成分を適宜配合することができる。

【0025】

本発明のポリオレフィン系複合樹脂は、例えば上記の配合混合物を熱時に混練することにより製造することができる。ここで混練とは、ポリオレフィン系樹脂に剪断力を作用させる操作を指す。この混練操作には、単軸押出機、多軸押出機、ニーダー、バンバリーミキサー、ロール、プラストミル等を使用することができる。剪断のための回転数は、通常1~3000rpm、好ましくは10~1000rpmである。混練処理圧力は、通常0~40MPa、好ましくは0.1~10MPaである。混練温度は主成分となるポリオレフィン系樹脂が溶融する温度であればよく、通常100~300℃、好ましくは160~230℃である。成形機として、押出成形機、射出成形機等を使用し、剪断処理と成形を同時に行うこともできる。

30

【0026】

本発明のポリオレフィン系複合樹脂組成物における他の熱可塑性樹脂としては、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン系樹脂、ポリスチレン、ポリエステル、ポリアミド、ポリエーテル、ポリフェニレンサルファイド、及びポリカーボネートなどが挙げられ、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレンが好ましい。

本発明のポリオレフィン系複合樹脂組成物は、更にエチレン・ α -オレフィンランダム共重合体を配合することにより、硬度、耐熱性、引張り伸び、耐衝撃性及び成形性を改良することが可能となる。

40

該複合樹脂組成物は、本発明のポリオレフィン系複合樹脂をマスターバッチとして用い、これを他の熱可塑性樹脂で希釈する方法でも製造可能である。

【0027】

該複合樹脂組成物におけるシラン処理有機化層状珪酸塩の含有率は0.1~40質量%が好ましく、より好ましくは0.1~30質量%である。この場合、ポリオレフィン系複合樹脂としては、シラン処理有機化層状珪酸塩を0.2~25質量%、好ましくは1~10質量%含有するものを使用する。

【0028】

従来使用されてきた有機化層状珪酸塩(特に有機化ベントナイト)は、結晶端面に水酸基を持っているため、ナノコンポジットを製造する際に、極性基含有のポリオレフィンと

50

反応したり、残留水分のために結晶同士が会合したり、分散不良を起こす原因となるケースが多かった。本発明では、有機化ベントナイトなどの結晶端面の水酸基をシラン化合物で処理することで、分散性が大幅に改良され、コンポジットの機械的物性を大きく向上させることができる。

【実施例】

【0029】

次に、本発明を実施例により、さらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

なお、各例における物性の測定は、以下の方法に従って測定した。

(1) シラン処理有機化層状珪酸塩の平均粒子径 (μm)

トルエン100ml中に、シラン処理有機化層状珪酸塩を2質量%添加して、ホモミキサーにて攪拌(10000rpm、10分間)し、続いて光透過式粒度分布測定装置(セイシン企業、ミクロン・フォト・サイザー SKA-5000II)による粒度分布の測定から平均粒子径を得た。

(2) 曲げ弾性率 (MPa)

JIS K 7171 (1994年)に準拠して測定した。

(3) 密度 (g/cm^3)

JIS K 7112 (1999年)に準拠して測定した。

(4) 軽量化率 (%)

次式により計算した。

$$\text{軽量化率 (\%)} = [(A) - (B)] / (A) \times 100$$

但し、(A)はシラン処理有機化層状珪酸塩を用いたコンポジットの曲げ弾性率を発揮するタルクコンパウンドの密度(g/cm^3)、(B)はシラン処理有機化層状珪酸塩を用いたコンポジットの密度(g/cm^3)である。

【0030】

実施例1

(1) シラン処理有機化層状珪酸塩の調製

層状珪酸塩((株)ホーゲン製、ベンゲルA)1500gを75リットルの水中に十分に剥離・分散し、得られた粘土水分散液にジメチルジオクタデシルアンモニウムクロリド(ライオンアクゾ(株)製、アーカード)900gを添加・混合し、結晶表面に有機カチオンを吸着させ、疎水化させた。次に、得られた有機化粘土の過剰な有機カチオンや生じる塩分を除去するために水により洗浄した後、フィルタープレスを用いて脱水した。

そのフィルタープレス品(以下、エスベンN-400FPと記す。水分60.7質量%)5kgに、n-ヘキシルトリメトキシシラン(チッソ(株)製、H7334)のメタノール溶液(n-ヘキシルトリメトキシシラン100質量部+メタノール500質量部)を、有機化層状珪酸塩の水酸基のモル数に対してn-ヘキシルトリメトキシシランが0.98モル倍となるように添加し、ニーダー混合機にて30分かけて十分に混練し、95℃で一昼夜乾燥し、つづいて粉碎を行った。

得られたシラン処理有機化層状珪酸塩の平均粒子径、密度、曲げ弾性率の測定結果および該曲げ弾性率を発揮するタルクコンパウンドの密度を第1表に示す。

【0031】

(2) ポリオレフィン系複合樹脂の製造

上記(1)で調製したシラン処理有機化層状珪酸塩440gを、ブロックポリプロピレン(出光石油化学(製)J-783HV)2310g、無水マレイン酸変性ポリプロピレン(東洋化成(製)H-1000P)1650g、 α -オレフィンコポリマー(三井化学(製)A-1050S)1100g、および酸化防止剤としてイルガノックス1010(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(製))6gと混合し、スーパーフローターで十分に混合した。このドライブレンド粉体を、35mmの二軸押出機(東芝機械(製)TEM-35B)を用いて、吐出量30kg/hで熔融混練を実施した。熔融混練の加熱ゾーンをすべて200℃に設定した。ダイスから吐出されたストランド状の熔融樹脂は、直ちに

通水状態にあるクーラー中に導き、後設のストランドカッターにてペレット形状に成形した。さらに、脱水乾燥処理のため、80℃の乾燥オープン中にて12時間放置し、水分を完全に除去した。得られたポリオレフィン系複合樹脂の軽量化率を第1表に示す。

【0032】

実施例2

実施例1において有機化層状珪酸塩の水酸基のモル数に対してn-ヘキシルトリメトキシシランが1.97モル倍となるように添加した以外は実施例1と同様に行った。結果を第1表に示す。

【0033】

実施例3

実施例1のn-ヘキシルトリメトキシシランに代えてジメトキシジフェニルシラン（信越化学工業（株）製、LS5300）を0.82モル倍用いた以外は実施例1と同様に行った。結果を第1表に示す。

【0034】

実施例4

実施例1のフィルタープレス品の代わりに層状珪酸塩が有機オニウム塩で修飾された市販品（（株）ホーゲン製、エスベンN-400：非フィルタープレス品）を用いた以外は実施例1と同様に行った。結果を第1表に示す。

【0035】

比較例1

実施例4においてn-ヘキシルトリメトキシシランを用いなかった以外は実施例4と同様に行った。結果を第1表に示す。

【0036】

10

20

【表 1】

第1表

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1
(シリラン処理)					
有機化層状珪酸塩	イスハンN-400FP	イスハンN-400FP	イスハンN-400FP	イスハンN-400(市販)	イスハンN-400(市販)
シリラン化合物	HTMS	HTMS	DMDPS	HTMS	—
シリラン化合物のモル比率	0.98	1.97	0.82	0.98	—
(オレフィン系複合樹脂の物性)					
平均粒子径(μm)	0.11	0.08	0.14	0.16	0.23
密度(g/cm ³)	0.935	0.936	0.933	0.937	0.935
曲げ弾性率(MPa)	2320	2450	2100	1750	1650
同等弾性率TC密度(g/cm ³)	1.088	1.101	1.044	1.000	0.986
軽量化率(%)	14.1	15.0	10.0	6.3	5.2

【0037】

なお、第1表において用いた記号は以下の通りである。

10

20

30

40

50

- (1) エスベンN-400FP：実施例1のフィルタープレス品
 - (2) エスベンN-400（市販）：エスベンN-400の非フィルタープレス品（市販品）
 - (3) HTMS：n-ヘキシルトリメトキシシラン
 - (4) DMDPS：ジメトキシジフェニルシラン
 - (5) シラン化合物のモル比率：有機化層状珪酸塩の水酸基のモル数に対するシラン化合物のモル比率
 - (6) 同等弾性率TC密度：同等弾性率を発揮するタルクコンパウンド密度
- 【産業上の利用可能性】
- 【0038】

10

本発明によれば、有機化層状珪酸塩をシラン処理して得られるシラン処理有機化層状珪酸塩と、ポリオレフィン系樹脂および極性基含有ポリオレフィンとを複合化することにより、分散性が大幅に改良され、軽量かつ高剛性のポリオレフィン系複合材料を、簡便な方法で容易に得ることができる。

フロントページの続き

(72)発明者 皆瀬 慎

群馬県安中市原市 1 4 3 3 番地 1

Fターム(参考) 4J002 BB03W BB12W BB15W BB21X DJ006 DJ036 FB086 FB116 FB126 FB146
FD016

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.